



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I553941 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 11 日

(21) 申請案號：103137250 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 28 日

(51) Int. Cl. : H01M10/0565(2010.01) H01M10/052 (2010.01)

(30) 優先權：2013/10/29 南韓 10-2013-0129439

(71) 申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：俞成勳 YU, SUNG HOON (KR)；李敬美 LEE, KYUNG MI (KR)；姜有宣 KANG, YOO SUN (KR)；李正勳 LEE, JUNG HOON (KR)；梁斗景 YANG, DOO KYUNG (KR)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 1423358A

CN 101103070A

JP 2005-183249A

US 2010/0003604A1

審查人員：蔡碧欣

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：7 共 36 頁

(54) 名稱

凝膠聚合物電解質以及含有該電解質之鋰二次電池

GEL POLYMER ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING THE SAME

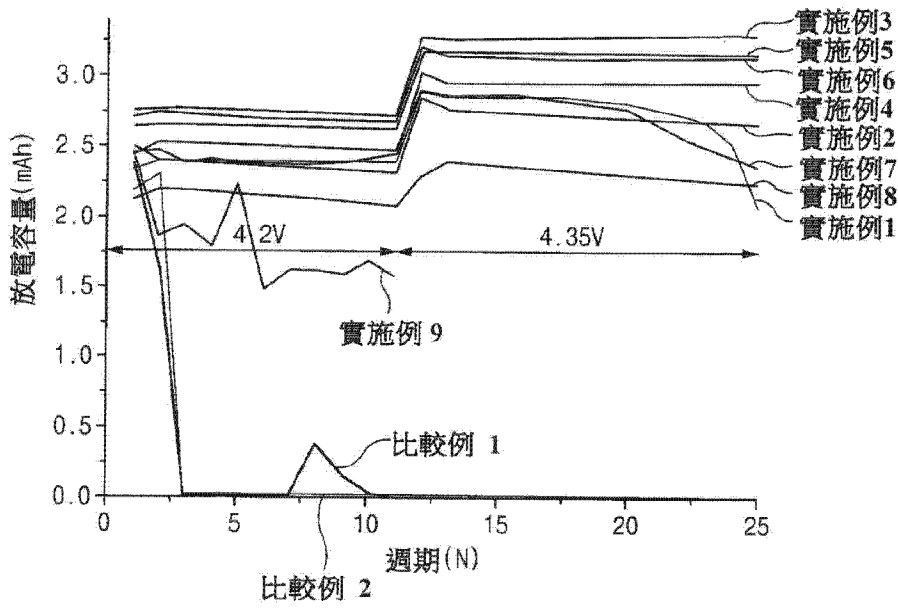
(57) 摘要

本發明係關於含有亞胺鹽之凝膠聚合物電解質，以及含有該電解質且在陰極耳上有保護膜形成之鋰二次電池。本發明揭示凝膠聚合物電解質，其在以對輸出品質與高溫保存性之改良有效的以亞胺為基礎之鹽作為電解質時可製造具有出色的品質且陰極不腐蝕之二次電池；以及含有該電解質之二次電池。

The present disclosure relates to a gel polymer electrolyte including an imide salt, and a lithium secondary battery including the same and having a protective film formed on a cathode tab. Disclosed are a gel polymer electrolyte that allows the production of a secondary battery having excellent quality with no corrosion of a cathode, while using, as an electrolyte, an imide-based salt effective for improvement of output quality and high-temperature storability, as well as a secondary battery including the same.

指定代表圖：

圖 5



公告本

## 發明摘要

※申請案號：103137250

※申請日：103年10月28日

※IPC分類：H01M 10/0565 (2010.01)  
H01M 10/052 (2010.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

凝膠聚合物電解質以及含有該電解質之鋰二次電池

Gel polymer electrolyte and lithium secondary battery comprising the same

## 【中文】

本發明係關於含有亞胺鹽之凝膠聚合物電解質，以及含有該電解質且在陰極耳上有保護膜形成之鋰二次電池。本發明揭示凝膠聚合物電解質，其在以對輸出品質與高溫保存性之改良有效的以亞胺為基礎之鹽作為電解質時可製造具有出色的品質且陰極不腐蝕之二次電池；以及含有該電解質之二次電池。

## 【英文】

The present disclosure relates to a gel polymer electrolyte including an imide salt, and a lithium secondary battery including the same and having a protective film formed on a cathode tab. Disclosed are a gel polymer electrolyte that allows the production of a secondary battery having excellent quality with no corrosion of a cathode, while using, as an electrolyte, an imide-based salt effective for improvement of output quality and high-temperature storability, as well as a secondary battery including the same.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(5)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

凝膠聚合物電解質以及含有該電解質之鋰二次電池

Gel polymer electrolyte and lithium secondary battery comprising the same

## 【技術領域】

本發明係關於凝膠聚合物電解質以及含有該電解質之鋰二次電池。更具體地說，本發明係關於含有亞胺鹽之凝膠聚合物電解質，以及含有該電解質且在陰極耳上有保護膜形成之鋰二次電池。

## 【先前技術】

一般來說，二次電池意指能充電/放電之電池，和不可充電的一次電池不同，且被廣泛應用於先進電子儀器，例如手機、輕省筆電與攝錄影機。

這樣的鋰二次電池應用以鋰為基礎之氧化物作為陰極活性材料及以碳質材料作為陽極活性材料。此外，由於鋰與水之間的反應性而以非水性電解質作為電解質。視電解質類型而定，鋰二次電池可分為應用液體電解質的鋰離子電池與應用聚合物電解質的鋰聚合物電池。聚合物電解質可包括不含有機電解液的全固體式聚合物電解質與含有機電解液的凝膠式聚合物電解質。

關於用於鋰二次電池之電解液，在應用以亞胺為基礎之鹽作為電解質鹽時，低黏性的含有以亞胺為基礎之鹽的電解質顯出有機溶劑之黏度在低溫下小幅增加，藉此維持鋰離子遷移率，且顯著改良高溫保存性與低溫輸出特性。然而，和當前被用作為電解質鹽之  $\text{LiPF}_6$  相比，以亞胺為基礎之鹽可使作為陰極集電器的鋁(Al)腐蝕，所以在二次電池上的應用受到限制。

在應用用於電解液之亞胺鹽時，對抑制金屬(即作為陰極集電器之鋁)腐蝕的抑制作用衰退之原因有幾個看法。

例如，根據一看法，亞胺陰離子直接引起鋁腐蝕。然而，根據另一看法，鋁本身是高腐蝕材料且亞胺鹽的使用未形成能抑制鋁腐蝕之被覆膜以致於不能抑制鋁腐蝕，而  $\text{LiPF}_6$  的使用形成了這樣的被覆膜。

換言之，在以亞胺鹽作為電解質鹽時，至今尚未清楚地證明抑制作為陰極集電器之鋁腐蝕的抑制作用衰退之原因。然而，在使用對輸出特性與高溫保存性之改良有效的以亞胺為基礎之鹽時，有需要防止陰極集電器(例如鋁)腐蝕的方法。

本發明者發現在應用用於凝膠聚合物電解質之亞胺鹽時，使鋁集電器腐蝕顯著減低，所以可提供具有出色的穩定性與品質之二次電池。本發明係以此發現為基礎。

## 【發明內容】

### [技術難題]

需要由本發明解決的技術難題是提供一種電解質，其在以對輸出品質與高溫保存性之改良有效的以亞胺為基礎之鹽作為電解質鹽時可製造具有出色的品質且陰極不腐蝕之二次電池；以及含有該電解質之二次電池。

### [技術解決方案]

一個一般技術方案提供一種凝膠聚合物電解質，其藉由使用於凝膠聚合物電解質之組成物聚合所得到，該組成物包含可聚合的單體、聚合引發劑、電解質鹽與電解質溶劑，其中該電解質鹽是亞胺鹽。

另一個一般技術方案提供含有凝膠聚合物電解質之二次電池。

### [有利功效]

根據本發明之具體實施方式，可提供一種電解質，其在以對輸出品質與高溫保存性之改良有效的以亞胺為基礎之鹽作為電解質鹽時可製造具有出色的品質且陰極不腐蝕之二次電池；以及含有該電解質之二次電池。

### 【圖式簡單說明】

圖 1A 顯示具有從陰極集電器突出之陰極耳的陰極之俯視圖，與圖 1B 顯示圖 1A 之橫剖面側視圖。

圖 2A 顯示根據一具體實施方式的含有在無被覆部分

之陰極耳上的保護膜之陰極的俯視圖，與圖 2B 顯示圖 2A 之橫剖面側視圖。

圖 3 是圖示根據本發明所得到的用於凝膠聚合物電解質之組成物在凝膠化後的相片。

圖 4 與圖 5 是顯示測試例 1 與測試例 2 之結果的圖。

圖 6 是顯示測試例 3 之結果的圖。

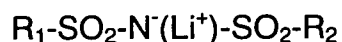
圖 7 是圖示根據實施例 10 與實施例 11 所得到之聚合物電池在進行測試例 3 之測試後的相片。

### 【實施方式】

一方面，本發明提供一種凝膠聚合物電解質，其藉由使用於凝膠聚合物電解質之組成物聚合所得到，該組成物包含可聚合的單體、聚合引發劑、電解質鹽與電解質溶劑，其中該電解質鹽是亞胺鹽。

較佳地，該亞胺鹽是如以下化學式 1 所示之化合物：

[化學式 1]



其中  $R_1$  與  $R_2$  各獨立代表氟(F)或全氟烷基。

如化學式 1 所示之化合物可包含雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)、雙(三氟甲磺醯基)亞胺鋰(LiTFSI)或雙(全氟乙磺醯基)亞胺鋰(LiBETI)。較佳地，如化學式 1 所示之化合物是雙(氟磺醯基)亞胺(LiFSI)。

就根據本發明之用於電解質的電解質鹽而言，用於凝膠聚合物電解質之組成物可進一步包含如化學式 1 所示之亞胺鹽以外的鋰鹽。該電解質鹽可以用於凝膠聚合物電解質之組成物為基礎計的 0.5 M-2.0 M 濃度被使用。

在根據本發明之凝膠聚合物電解質中，該亞胺鹽以外的鋰鹽：亞胺鹽之莫耳比可為 1：10 至 8：2，較佳為 2：8 至 7：3。

同時，該可聚合的單體較佳包含丙烯酸酯化合物，但不限於此。

較佳地，該可聚合的單體可為一種化合物，例如丙烯酸 2-氰基乙酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate)、丙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane propoxylate triacrylate)、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇四丙烯酸酯(pentaerythritol ethoxylate tetraacrylate)、二新戊四醇五丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、聚乙二醇二環氧丙醚、1,2,5,6-二環氧己烷(1,5-hexadiene diepoxide)、丙氧基化甘油三環氧丙基醚(glycerol propoxylate triglycidyl ether)、二氧化乙烯環己烯、1,2,7,8-二環氧辛烷、二氧化 4-乙烯環己烯、丁基環氧丙基醚、1,2-環己烷二甲酸二環氧丙酯、乙二醇二環氧丙醚、甘油三環氧丙醚、或甲基丙烯酸環氧丙酯。這

些單體在聚合時可被單獨使用或併用。

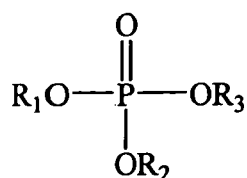
此外，該可聚合的單體可進一步包括含有能抑制腐蝕之官能基(例如磷酸酯基或硫酸酯基)的單體以進行聚合作用。

該含有能抑制腐蝕之官能基的單體可為至少一種選自由下列所組成的組群之化合物：乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、Mevinphos、2-甲基丙烯酸醯氧乙基磷醯膽鹼(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)、雙[2-(甲基丙烯酸醯氧)乙基]磷酸酯、Crotoxyphos、(2E)-3[(二甲氧基磷醯)氧]丁-2-烯酸甲酯((2E)-3[(dimethoxyphosphoryl)oxy]but-2-enoate)、磷酸單丙烯酸醯氧基乙酯、甲基丙烯酸 10-(磷醯氧基)癸酯(10-(phosphonoxy)decyl methacrylate)、甲基丙烯酸 2-((二乙氧基亞磷醯基)氧)乙酯(2-((diethoxyphosphinyl)oxy)ethyl methacrylate)、雙甲基丙烯酸(磷醯氧基)丙-1,3-二酯((phosphonoxy)propane-1,3-diyl bismethacrylate)、甲基丙烯酸 2-磺酸基乙酯、氫氧化[2-(甲基丙烯酸醯氧)乙基]二甲基-(3-磺酸基丙基)銨、2-丙烯酸、4-[(甲磺醯基)氧]丁酯、甲基丙烯酸 2-(甲磺醯氧)乙酯與丙烯酸 2-(甲磺醯氧)乙酯，但不限於此。

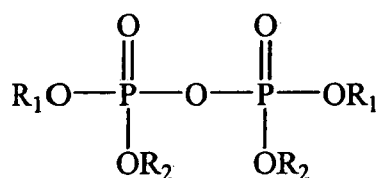
此外，用於凝膠聚合物電解質之組成物可進一步包含作為添加劑的腐蝕抑制劑。

腐蝕抑制劑可為選自由以下化學式 2 至化學式 6 所示之化合物所組成的組群。以下化合物可被單獨使用或併用。

[化學式 2]



[化學式 3]

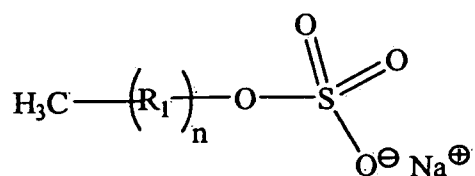



---

(在化學式 2 與化學式 3 中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  與  $\text{R}_3$  各獨立代表

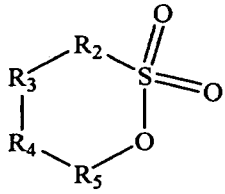
$\text{H}$ 、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  直鏈或支鏈烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  直鏈或支鏈烷基酯基團、 $\text{Na}$  或  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。)

[化學式 4]



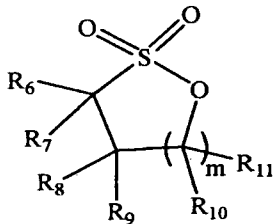
(在化學式 4 中， $\text{R}_1$  是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  直鏈或支鏈伸烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  伸芳基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  伸烯基，且  $n$  是 1-10 的整數。)

[化學式 5]



(在化學式 5 中， $R_2$ - $R_5$  各獨立代表  $C_1$ - $C_6$  直鏈或支鏈伸烷基、O 或  $-SO_2$ -基團。)

[化學式 6]



(在化學式 6 中， $R_6$ - $R_{11}$  各獨立代表  $C_1$ - $C_6$  直鏈或支鏈伸烷基、 $C_6$ - $C_{12}$  伸芳基或  $C_2$ - $C_6$  烯基，且  $m$  是 0-3 的整數。)

更具體地說，可用作為腐蝕抑制劑之化合物可包括(但不限於)：磷酸參(三甲基矽基酯)、磷酸參(三乙基矽基酯)、 $NaH_2PO_4$ (磷酸二氫鈉)、 $Na_2HPO_4$ 、 $Na_3PO_4$ 、 $NaHSO_3$ 、 $Na_2SO_3$ 、甲烷二磺酸甲二酯(methylene methanedisulfonate)、丙磺酸內酯、丙烯磺酸內酯、硫酸乙二酯或亞硫酸乙二酯。

可以說根據本發明之用於凝膠聚合物電解質之組成物是電解質前驅物溶液，其被注入電池中，然後經過聚合(凝膠化)以使得轉變為凝膠聚合物電解質。

另一方面，本發明提供一種二次電池，其包含陰極、

陽極與前述凝膠聚合物電解質。

較佳地，該陰極包含：陰極集電器、從該陰極集電器突出之陰極耳、與形成於該陰極耳上的保護膜。

該保護膜可包含選自由下列所組成之組群中的任一者或二或更多者之組合：聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚醯亞胺(PI)膜與聚丙烯(PP)膜。該保護膜之厚度可為 1  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$ 。

較佳地，該陰極耳是無被覆陰極活性材料部分的無被覆部分。

此外，該保護膜較佳是以 10%-90%比例存在，該比例係以沿著陰極耳之突出方向的陰極耳之總長度為基礎計，且該保護膜之寬度與垂直於陰極耳之突出方向的陰極耳之寬度相同。

在如本發明中的使用凝膠聚合物電解質之電池的情形，和液體電解液相比，該凝膠聚合物電解質具有微不足道的流動性。所以可能使固著保護膜的效果達到最大限度。

以下，將參照附圖來詳細解說本發明，該附圖圖示一個示範具體實施方式，其中使用本發明中所揭示的凝膠聚合物電解質及在陰極耳的至少一個表面上被覆能阻止和該凝膠聚合物電解質實體接觸的保護膜。

圖 1A 顯示具有從陰極集電器突出之陰極耳的陰極之俯視圖，與圖 1B 顯示圖 1A 之橫剖面側視圖。

具體地說，如圖 1A 與圖 1B 所示，被覆陰極活性材

料部分 10 存在於陰極集電器 30 之任一表面或二個表面上。此外，陰極集電器 30 的一端可被形成為無被覆陰極活性材料部分的無被覆部分之陰極耳 20。

根據本發明一具體實施方式，陰極耳可藉由使用模具在具有被覆於陰極集電器之任一表面或二個表面上的活性材料之連續陰極薄片上以相互間隔一個單位電極的距離開凹口所形成。

根據本發明，在該開凹口後所形成的陰極耳可被形成為如圖 1A 與圖 1B 所示之無被覆陰極活性材料部分的無被覆部分。

同時，根據本發明一具體實施方式的被覆於陰極耳之至少一個表面上的保護膜可根據各式各樣因素而變動，該各式各樣因素例如二次電池之結構，但不限於此。將參照圖 2A 與圖 2B 來解說保護膜之具體實施方式。

圖 2A 顯示根據一具體實施方式的含有在無被覆部分之陰極耳上的保護膜之陰極的俯視圖，與圖 2B 顯示圖 2A 之橫剖面側視圖。

參照圖 2A 與圖 2B，被覆陰極活性材料部分 10 被形成於陰極集電器 30 之任一表面或二個表面上，以及陰極集電器 30 的一端可被形成為無被覆陰極活性材料部分的無被覆部分之陰極耳 20。此外，陰極耳 20 具有在任一表面或二個表面上的保護膜 40。

根據本發明一具體實施方式，如圖 2A 所示，保護膜 40 是以覆蓋陰極耳 20 之方式被附接，並且為了和外部電

路連接而以沿著陰極耳 20 之突出方向 L 的陰極耳之總長度 (d+l) 為基礎計 10%-90%，較佳為 20%-70% 比例存在。例如，保護膜之長度 l 可為 1 mm-10 mm，而該長度可根據陰極之形狀或尺寸及二次電池之形狀或尺寸而變動。較佳地，垂直於陰極耳 20 之突出方向 L 的保護膜 40 之寬度 w 與陰極耳 20 之寬度相同，但不限於此。

同時，形成於陰極耳 20 之至少一個表面上的保護膜 40 之厚度 T 可為 1  $\mu\text{m}$  至 100  $\mu\text{m}$ 。在保護膜之厚度 T 過小時，不能提供足夠的保護陰極耳不受凝膠聚合物電解質影響的效果。反之，在厚度過大時，總厚度令人不合意地增加。

根據本發明一具體實施方式，將保護膜附接在陰極耳上可依製造二次電池之方法中的任一步驟來進行而沒有特別限制。

例如，根據本發明一具體實施方式，藉由使用模具在具有被覆於陰極集電器之任一表面或二個表面上的陰極活性材料之連續陰極薄片上以相互間隔一個期望的陰極形式的單位電極的距離開凹口以形成陰極耳，以及將保護膜附接在該陰極耳上。依這種方式，可得到具有保護膜之陰極耳。

根據另一具體實施方式，將陰極活性材料施用於陰極集電器之任一表面或二個表面上，以及將保護膜附接在陰極集電器之無被覆部分上，然後用模具開凹口以形成期望的陰極耳。依這種方式，可得到具有保護膜之陰極耳。

同時，陰極可進一步包含絕緣層，並且該絕緣層可存在於陰極耳與保護膜之間或在保護膜上。

該絕緣層可包含選自由下列所組成之組群中的至少一者：聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚酯、聚苯硫醚、聚醯亞胺、乙酸酯、玻璃布、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、環氧樹脂與聚醯胺樹脂。

同時，根據本發明一具體實施方式，陰極集電器較佳為鋁，而且用於該陰極集電器中的陰極活性材料可為選自含鋰過度金屬氧化物或其等效物中的任一者。具體地說，該陰極活性材料可包含：以錳為基礎的針狀活性材料、鋰金屬氧化物或彼等之混合物。再者，該鋰金屬氧化物可為選自由下列所組成的組群：鋰錳氧化物、鋰鎳錳氧化物、鋰錳鈷氧化物與鋰鎳錳鈷氧化物。更具體地說，該鋰金屬氧化物可為  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  (其中  $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $a + b + c = 1$ )、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$  (其中  $0 \leq Y < 1$ )、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0 < a < 2$ ， $0 < b < 2$ ， $0 < c < 2$ ， $a + b + c = 2$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ 、或  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$  (其中  $0 < Z < 2$ )。

根據本發明一具體實施方式，陽極集電器較佳為銅。就陽極活性材料而言，可將碳質陽極材料，例如結晶碳、非晶碳或碳複合材料單獨使用或併用，但不限於此。

各陰極集電器與陽極集電器之厚度可為約  $10 \mu\text{m}$ - $100 \mu\text{m}$  以及被覆於該集電器的電極活性材料之厚度各可為約

50  $\mu\text{m}$ -200  $\mu\text{m}$ 。然而，本發明不限於此。

根據本發明一具體實施方式，陽極可被製成比陰極更大以便防止兩電極之間的物理短路。

此外，分隔膜可被插在陰極與陽極之間以便防止兩電極之間的物理短路。該分隔膜可包含多孔聚合物膜，例如多孔聚合物膜的單膜或二或更多膜的積層體，該多孔聚合物膜包含以聚烯烴為基礎的聚合物，例如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、與乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物。除了前述之外，分隔膜還可包含慣用的多孔不織布，例如由高熔點玻璃纖維或聚對苯二甲酸乙二醇酯纖維形成的不織布，但不限於此。

有收納根據本發明之二次電池的電池殼之外觀沒有特別限制，而該外觀之具體實例可包含圓柱形、稜柱形或似袋形。

現在將說明實施例與實驗。以下實施例與實驗僅用於說明而不希望限制本發明之範圍。

## [實施例]

### 實施例 1

<製備用於凝膠聚合物電解質之組成物>

首先，用含有體積比 EC : EMC=1 : 2 的碳酸仲乙酯 (EC)與碳酸乙基甲酯 (EMC)之非水性電解質溶劑溶解雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)成為濃度 1 M 以得到電解液。將 5 重量份的混合式可聚合的單體 (2.5 重量%的丙烯酸 2-氰基

乙酯與二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯)與 0.25 重量份的作為聚合引發劑之過氧基-2-乙基己酸三級丁酯加到 100 重量份的該電解液中得到用於凝膠聚合物電解質之組成物。

### <製造硬幣型二次電池>

#### 製造陰極

首先，將 94 重量%的陰極活性材料  $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$ 、3 重量%的碳黑(導電劑)、與 3 重量%的 PVdF(黏合劑)加到溶劑 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)中而得到陰極混合物漿料。將該陰極混合物漿料施用於約 20  $\mu\text{m}$  厚鋁(Al)箔片(陰極集電器)上，然後乾燥，得到陰極。然後進行滾壓以完成陰極的製造。

#### 製造陽極

將被覆碳的 SiO 與石墨按重量比 10:90 混合而得到陽極活性材料。然後將該陽極活性材料、碳黑(導電劑)、SBR 與 CMC 按重量比 94:2:2:2 混合。將該材料導入蒸餾水(溶劑)中，然後混合，得到均質陽極漿料。

將該陽極漿料施用於 10  $\mu\text{m}$  厚銅(Cu)箔片(陽極集電器)上，然後乾燥、滾壓與衝壓而得到陽極。

#### 製造電池

用陰極、陽極與具有三層的聚丙稀/聚乙稀/聚丙稀(PP/PE/PP)分隔膜組裝電池。然後將如前述所製備的用於

凝膠聚合物電解質之組成物注入所組裝的電池中，然後於氮保護氣氛下於 80 °C 下加熱 2-30 分，藉此得到硬幣型二次電池。

在將用於凝膠聚合物電解質之組成物注入電池中然後加熱時，使該組成物聚合(凝膠化)以使得在電池中形成凝膠聚合物電解質。圖 3 是圖示根據本發明所得到的用於凝膠聚合物電解質之組成物在凝膠化後的相片。

#### 實施例 2

以和實施例 1 中所描述相同之方式得到用於凝膠聚合物電解質之組成物，但是使用濃度 1.2 M 而非 1 M 的雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)。然後藉由使用該用於凝膠聚合物電解質之組成物而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 3

以和實施例 1 中所描述相同之方式得到用於凝膠聚合物電解質之組成物，但是使用 0.5 M 的雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)與 0.5 M 的  $\text{LiPF}_6$  之混合物而非 1 M 的 LiFSI。然後藉由使用該凝膠聚合物電解質而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 4

以和實施例 3 中所描述相同之方式得到凝膠聚合物電解質，但是使用 0.5 M 的  $\text{LiBF}_4$  而非 0.5 M 的  $\text{LiPF}_6$ 。然

後藉由使用該凝膠聚合物電解質而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 5

以和實施例 1 中所描述相同之方式得到凝膠聚合物電解質，但是進一步加入作為腐蝕抑制劑的 0.5 重量份的磷酸參(三甲基矽基酯)。然後藉由使用該凝膠聚合物電解質而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 6

以和實施例 1 中所描述相同之方式得到凝膠聚合物電解質，但是進一步加入作為腐蝕抑制劑的 0.5 重量份的磷酸二氫鈉。然後藉由使用該凝膠聚合物電解質而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 7

以和實施例 1 中所描述相同之方式得到凝膠聚合物電解質，但是使用作為可聚合的單體之環氧丙烷，而非含有 2.5 重量%的丙烯酸 2-氰基乙酯與二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯的混合式可聚合的單體。然後藉由使用該凝膠聚合物電解質而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 8

以和實施例 1 中所描述相同之方式得到凝膠聚合物電解質，但是使用雙(三氟甲磺醯基)亞胺鋰(LiTFSI)而非雙

(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)。然後藉由使用該凝膠聚合物電解質而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 9

以和實施例 2 中所描述相同之方式得到凝膠聚合物電解質，但是使用雙(三氟甲磺醯基)亞胺鋰(LiTFSI)而非雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)。然後藉由使用該凝膠聚合物電解質而得到硬幣型二次電池。

#### 實施例 10

藉由使用根據實施例 2 所得到之用於凝膠聚合物電解質之組成物及和製造硬幣型電池相同的電極而得到聚合物電池(容量：1350 mAh)。

#### 實施例 11

藉由在根據實施例 10 之聚合物電池的陰極耳上形成聚對苯二甲酸乙二醇酯保護膜而得到聚合物電池(容量：1350 mAh)。

#### 比較例 1

以和實施例 1 中所描述相同之方式得到用於凝膠聚合物電解質之組成物及硬幣型二次電池，但是不使用可聚合的單體與聚合引發劑。

## 比較例 2

以和實施例 2 中所描述相同之方式得到用於凝膠聚合物電解質之組成物及硬幣型二次電池，但是不使用可聚合的單體與聚合引發劑。

前述實施例與比較例簡略顯示於以下表 1 中。

[ 表 1 ]

	電解質鹽	電解質類型	腐蝕抑制劑	電池類型
實施例 1	1M LiFSI	凝膠	—	硬幣型二次電池
實施例 2	1.2M LiFSI	凝膠	—	硬幣型二次電池
實施例 3	0.5M LiFSI + 0.5M LiPF <sub>6</sub>	凝膠	—	硬幣型二次電池
實施例 4	0.5M LiFSI + 0.5M LiBF <sub>4</sub>	凝膠	—	硬幣型二次電池
實施例 5	1M LiFSI	凝膠	磷酸參 (三甲基矽基酯)	硬幣型二次電池

實施例 6	1M LiFSI	凝膠	磷酸二氫鈉	硬幣型 二次電池
實施例 7	1M LiFSI	凝膠	-	硬幣型 二次電池
實施例 8	1M LiTFSI	凝膠	-	硬幣型 二次電池
實施例 9	1.2M LiTFSI	凝膠	-	硬幣型 二次電池
實施例 10	1M LiFSI	凝膠	-	聚合物電池 (未附接陰極耳 保護膜)

實施例 11	1M LiFSI	凝膠	-	聚合物電池 (有附接陰極耳 保護膜)
比較例 1	1M LiFSI	液體	-	硬幣型 二次電池
比較例 2	1.2M LiFSI	液體	-	硬幣型 二次電池

### 測試例 1

於 0.1 C 定電流條件下將根據實施例 1-9 及比較例 1 與 2 之各鋰二次電池(容量：3.0 mAh)充電到 4.2 V，然後於 4.2 V 定電壓條件下充電。在充電電流達到 1/20 C 時停止充電。然後使各電池靜置 10 分，於 0.1 C 定電流條件下放電到 2.7 V。然後於 0.7 C 定電流條件下將各電池充電到 4.2 V，然後於 4.2 V 定電壓條件下充電。然後在充電電流達到 1/20 C 時停止充電。然後使各電池靜置 10 分，於 0.5 C 定電流條件下放電到 2.7 V。將前述充電/放電週期進行 10 次。

## 測試例 2

在進行測試例 1 後，於 0.1 C 定電流條件下將根據實施例 1-9 及比較例 1 與 2 之各鋰二次電池(容量：3.0 mAh)充電到 4.35 V，然後於 4.35 V 定電壓條件下充電。在充電電流達到 1/20 C 時停止充電。然後使各電池靜置 10 分，於 0.1 C 定電流條件下放電到 2.7 V。然後於 0.7 C 定電流條件下將各電池充電到 4.35 V，然後於 4.35 V 定電壓條件下充電。然後在充電電流達到 1/20 C 時停止充電。然後使各電池靜置 10 分，於 0.5 C 定電流條件下放電到 2.7 V。重複前述充電/放電週期。

測試例 1 與 2 之結果請參見圖 4 與圖 5。

如圖 4 所示，根據實施例 1 之電池顯出隨時間流逝的在充電/放電週期過程中的正常之電壓性能，而根據比較例 1 之電池顯出由於腐蝕所導致之不穩定之電壓性能。

此外，如圖 5 所示，根據實施例 1-8 之各電池在充電截止電壓 4.2 V 下，甚至在更高的充電截止電壓 4.35 V 下仍可有正常的充電/放電週期，而根據比較例 1 與 2 之各電池甚至在 4.2 V 下也不能有充電/放電週期。

同時，在以 LiFSI 作為亞胺鹽時，腐蝕抑制與充電/放電特性優於 LiTFSI。在將 LiFSI 與另一種鋰鹽(實施例 3 與 4)併用時，LiFSI 與腐蝕抑制劑併用提供最佳的腐蝕抑制與充電/放電特性。

此外，在以丙烯酸酯單體作為用於電解質組成物之可

聚合的單體時(實施例 1-6)，腐蝕抑制與充電/放電特性優於環氧丙烷單體(實施例 7)。

### 測試例 3

於 0.5 C 定電流條件下將根據實施例 10 與 11 之各聚合物電池充電到 4.2 V，然後於 4.2 V 定電壓條件下充電。在充電電流達到 1/20 C 時停止充電。然後使各聚合物電池靜置 10 分，於 0.5 C 定電流條件下放電到 2.7 V。將前述充電/放電週期進行 400 次。

測試結果請參見圖 6。如圖 6 所示，實施例 11 顯示到 400 個週期為止容量的變化微不足道，與實施例 10 也顯示到 250 個週期為止容量的變化微不足道。

同時，圖 7 顯示實施例 10 與 11 之陰極耳在經過測試後的相片。

在根據實施例 10 之在陰極耳上沒有保護膜的聚合物電池之情形，觀察到在重複充電/放電週期後該耳部分由於腐蝕而引起短路(參見圖 7 之 A 部分)，導致容量在約 300 個週期時下降(參見圖 6)。同時，在根據實施例 11 之在陰極耳上有保護膜的聚合物電池之情形，觀察到即使在重複充電/放電週期後該陰極耳沒有腐蝕(參見圖 7 之 B 部分)。

### 【符號說明】

10：被覆陰極活性材料部分

20：陰極耳

30：陰極集電器

40：保護膜

l：保護膜之長度

w：保護膜之寬度

T：保護膜之厚度

A：根據實施例 10 之聚合物電池的陰極耳部分

B：根據實施例 11 之聚合物電池的有附接保護膜之陰極耳  
的放大圖

## 申請專利範圍

1. 一種凝膠聚合物電解質，其藉由使用於凝膠聚合物電解質之組成物聚合所得，該組成物包含可聚合的單體、聚合引發劑、電解質鹽與電解質溶劑，其中該電解質鹽是亞胺鹽，且其中該亞胺鹽為雙(氟磺醯基)亞胺鎂。

2. 如申請專利範圍第 1 項之凝膠聚合物電解質，其中該可聚合的單體是基於丙烯酸酯之化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之凝膠聚合物電解質，其中該可聚合的單體是選自由下列所組成之組群中的至少一者：丙烯酸 2-氰基乙酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate)、丙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane propoxylate triacrylate)、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇四丙烯酸酯(pentaerythritol ethoxylate tetraacrylate)、二新戊四醇五丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、聚乙二醇二環氧丙醚、1,2,5,6-二環氧己烷(1,5-hexadiene diepoxide)、丙氧基化甘油三環氧丙基醚(glycerol propoxylate triglycidyl ether)、二氧化乙烯環己烯、1,2,7,8-二環氧辛烷、二氧化 4-乙烯環己烯、丁基環氧丙基醚、1,2-環己烷二甲酸二環氧丙酯、乙二醇二環氧丙醚、甘油三環氧丙醚、與甲基丙烯酸環氧丙酯、或彼等之二或更多者的混合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之凝膠聚合物電解質，其中該可聚合的單體進一步包括含有能抑制腐蝕之官能基的單體。

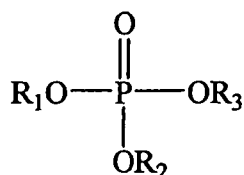
5. 如申請專利範圍第 4 項之凝膠聚合物電解質，其中該能抑制腐蝕之官能基是選自磷酸酯基與硫酸酯基中的至少一者。

6. 如申請專利範圍第 4 項之凝膠聚合物電解質，其中該含有能抑制腐蝕之官能基的單體是至少一種選自由下列所組成的組群之化合物：乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、Mevinphos、2-甲基丙烯醯氧乙基磷醯膽鹼 (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)、雙[2-(甲基丙烯醯氧)乙基]磷酸酯、Crotoxyphos、(2E)-3[(二甲氧基磷醯)氧]丁-2-烯酸甲酯 ((2E)-3[(dimethoxyphosphoryl)oxy]but-2-enoate)、磷酸單丙烯醯氧基乙酯、甲基丙烯酸 10-(磷醯氧基)癸酯 (10-(phosphonoxy)decyl methacrylate)、甲基丙烯酸 2-((二乙氧基亞磷醯基)氧)乙酯 (2-((diethoxyphosphinyl)oxy)ethyl methacrylate)、雙甲基丙烯酸(磷醯氧基)丙-1,3-二酯 ((phosphonoxy)propane-1,3-diyl bismethacrylate)、甲基丙烯酸 2-磺酸基乙酯、氫氧化[2-(甲基丙烯醯氧)乙基]二甲基-(3-磺酸基丙基)銨、2-丙烯酸、4-[(甲磺醯基)氧]丁酯、甲基丙烯酸 2-(甲磺醯氧)乙酯與丙烯酸 2-(甲磺醯氧)乙酯。

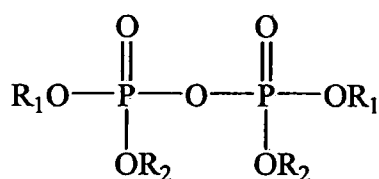
7. 如申請專利範圍第 1 項之凝膠聚合物電解質，其進一步包含作為添加劑的腐蝕抑制劑。

8. 如申請專利範圍第 7 項之凝膠聚合物電解質，其中該腐蝕抑制劑是選自由下列化學式 2 至化學式 6 所示之化合物所組成之組群中的至少一者：

[化學式 2]

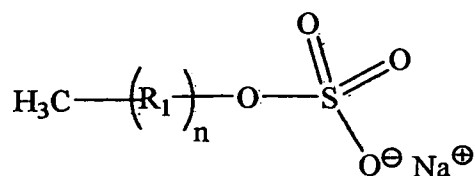


[化學式 3]



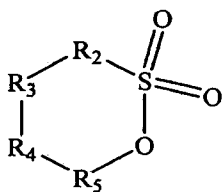
(在化學式 2 與化學式 3 中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  與  $\text{R}_3$  各獨立代表 H、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  直鏈或支鏈烷基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  直鏈或支鏈烷基酯基團、Na 或  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )

[化學式 4]



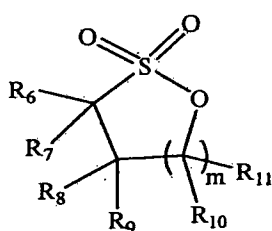
(在化學式 4 中， $\text{R}_1$  是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  直鏈或支鏈伸烷基、 $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  伸芳基或  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  伸烯基，且  $n$  是 1-10 的整數)

[化學式 5]



(在化學式 5 中， $R_2$ - $R_5$  各獨立代表  $C_1$ - $C_6$  直鏈或支鏈伸烷基、O 或  $-SO_2$ -基團)

[化學式 6]



(在化學式 6 中， $R_6$ - $R_{11}$  各獨立代表  $C_1$ - $C_6$  直鏈或支鏈伸烷基、 $C_6$ - $C_{12}$  伸芳基或  $C_2$ - $C_6$  烯基，且  $m$  是 0-3 的整數)。

9. 如申請專利範圍第 7 項之凝膠聚合物電解質，其中該腐蝕抑制劑是選自由下列所組成之組群中的至少一者：磷酸參(三甲基矽基酯)、磷酸參(三乙基矽基酯)、 $NaH_2PO_4$ (磷酸二氫鈉)、 $Na_2HPO_4$ 、 $Na_3PO_4$ 、 $NaHSO_3$ 、 $Na_2SO_3$ 、甲烷二磺酸甲二酯(methylene methanedisulfonate)、丙磺酸內酯、丙烯磺酸內酯、硫酸乙二酯或亞硫酸乙二酯。

10. 如申請專利範圍第 1 項之凝膠聚合物電解質，其進一步包含作為電解質鹽的該亞胺鹽以外的鋰鹽。

11. 如申請專利範圍第 10 項之凝膠聚合物電解質，其中該鋰鹽是選自由下列所組成之組群中的至少一者：

LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、LiI、LiCoO<sub>2</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、氯硼烷鋰、低級脂族碳酸鋰與 4-苯基硼酸鋰。

12. 如申請專利範圍第 10 項之凝膠聚合物電解質，其中該亞胺鹽以外的鋰鹽：亞胺鹽之莫耳比是 1：10 至 8：2。

13. 如申請專利範圍第 10 項之凝膠聚合物電解質，其中該亞胺鹽以外的鋰鹽：亞胺鹽之莫耳比是 2：8 至 7：3。

14. 如申請專利範圍第 1 項之凝膠聚合物電解質，其中該電解質鹽以用於凝膠聚合物電解質之組成物為基礎計的 0.5 M-2.0 M 濃度被使用。

15. 一種二次電池，其包含陰極、陽極與如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所定義之凝膠聚合物電解質。

16. 如申請專利範圍第 15 項之二次電池，其中該陰極包含：陰極集電器、從該陰極集電器突出之陰極耳；與形成於該陰極耳上的保護膜。

17. 如申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該保護膜包含選自由下列所組成之組群中的任一者或二或更多者之混合物：聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚醯亞胺(PI)膜與聚丙烯(PP)膜。

18. 如申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該保護膜之厚度為 1 μm 至 100 μm。

19. 如申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該陰極耳是無被覆陰極活性材料部分的無被覆部分。

20. 如申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該保護膜是以 10%-90%比例存在，該比例係以沿著陰極耳之突出方向的陰極耳之總長度為基礎計。

21. 如申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該保護膜之寬度與垂直於陰極耳之突出方向的陰極耳之寬度相同。

22. 如申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該陰極進一步包含絕緣層。

23. 如申請專利範圍第 22 項之二次電池，其中該絕緣層存在於該陰極耳與該保護膜之間或在該保護膜上。

24. 如申請專利範圍第 22 項之二次電池，其中該絕緣層包含選自由下列所組成之組群中的至少一者：聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚酯、聚苯硫醚、聚醯亞胺、乙酸酯、玻璃布、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、環氧樹脂與聚醯胺樹脂。

25. 如申請專利範圍第 15 項之二次電池，其具有圓柱形、稜柱形或似袋形。